

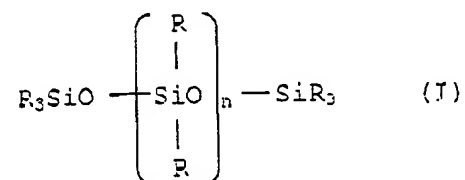
Brief English Explanation of the Japanese Patent Publication

Tokukouhei-5-52919B

In claim 1, the following radiographic image conversion panel is disclosed.

A radiographic image conversion panel comprising: a support; and a phosphor layer comprising a binder containing and supporting photostimulable phosphor particles in a dispersed condition, which is provided on the support, the radiographic image conversion panel being characterized in that:

The photostimulable phosphor particles are surface-treated with silicone oil represented by a general formula (I):



wherein R's are the same or be different, are methyl groups or hydrogen atoms, and contain the hydrogen atoms in the proportion of not more than 60% to the total, and n represents an integer number of 0 to 13; and

the photostimulable phosphor particles are covered with polymer having a main skeleton of siloxane bond formed by heating in the presence of oxygen.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平5-52919

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)8月6日

G 21 K 4/00

N

8805-2G

発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 放射線像変換パネル

⑯ 特 願 昭60-78156

⑰ 公 開 昭61-237088

⑱ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑲ 昭61(1986)10月22日

⑳ 発 明 者 辛 田 勝 博 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

㉑ 発 明 者 細 井 雄 一 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

㉒ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

㉓ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地

㉔ 代 理 人 弁理士 柳川 孝男

審 査 官 森 電 介

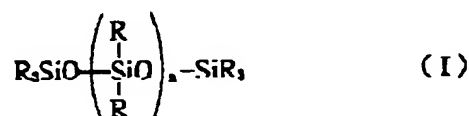
㉕ 参考文献 特開 昭53 57187 (J P, A) 特開 昭52-22586 (J P, A)

1

2

① 特許請求の範囲

1 支持体と、この上に設けられた輝尽性蛍光体の粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなる蛍光体層とを有する放射線像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体粒子が、一般式 (I) :



(ただし、Rは一分子中で同一であつてもよいしあるいは異なつていてもよく、メチル基または水素原子であり、かつ水素原子は全体の60%以下の割合で含まれており、nは0~13の整数である) で表わされるシリコンオイルにより表面処理され、次いで酸素存在下で加熱されることにより形成されたシロキサン結合を主骨格とする重合体により被覆されていることを特徴とする放射線像変換パネル。

2 シリコンオイルが、ジメチルシリコンオイルおよび/またはメチルヒドロジェンポリシロキサンである特許請求の範囲第1項記載の放射

線像変換パネル。

3 輝尽性蛍光体が、基本組成式 :

$M^x F (X_{1-x}, L) : yEu^{2+}$ [ただし、 M^x は Ba、Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり ; X は Cl および Br からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり ; そして x は $0 < x \leq 1.0$ 、 y は $0 < y \leq 0.2$ である]

を有する二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物系蛍光体である特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

4 輝尽性蛍光体が、基本組成式 :

$M^x X_a \cdot aM^x X' : yEu^{2+}$ [ただし、 M^x は Ba、Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり ; X および X' は Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであつて、かつ $X \neq X'$ であり ; そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ 、 x は $0 < x \leq 0.2$ である]

を有する二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体である特許請求の範囲第1

3

項記載の放射線像変換パネル。

5 輝尽性蛍光体が、基本組成式：

$M^1X : xB$ [ただし、 M^1 はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； X はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして x は $0 < x \leq 0.2$ である]

を有するヒスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体である特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

6 輝尽性蛍光体が、基本組成式：

$LnOX : xA$ [ただし、 Ln はLa、Y、GdおよびLnからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり； X はClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； A はCeおよびTbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そして x は $0 < x < 0.1$ である]

を有する希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体である特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

7 蛍光体層の支持体が設けられる側とは反対側の表面に、プラスチック物質からなりかつ透湿度が $45\% / \text{cm}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下の保護膜が設けられている特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

発明の詳細な説明

【発明の分野】

本発明は、支持体および輝尽性蛍光体を含有する蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関するものである。

【発明の技術的背景および従来技術】

放射線像を画像として得る方法として、従来より銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙との組合わせを用いる、いわゆる放射線写真法が利用されている。最近、上記放射線写真法に代る方法の一つとして、たとえば特開昭55-12145号公報などに記載されているような、輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が注目されるようになった。この放射線像変換方法は、輝尽性蛍光体を有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シートとも称す）を利用するもので、被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に

4

吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽蛍光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、得られた電気信号を画像化するものである。

上述の放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従つて、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接医療用放射線撮影において利用価値の非常に高いものである。

上記の放射線像変換方法に用いる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその片面に設けられた蛍光体層とからなるものである。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

蛍光体層は、輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものであり、この輝尽性蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち可視光線および赤外線などの電磁波（励起光）の照射を受けると発光（輝尽発光）を示す性質を有するものである。従つて、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの蛍光体層に吸収され、放射線像変換パネル上には被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記電磁波でパネルを時系列的に励起することにより輝尽発光として放射させることができ、この輝尽発光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法は、上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法においてもその感度および得られる画像の画質はできる限り高いものであることが望ましい。放射線像変換パネルの放射線に対する感度は一般に、使用される蛍光体の輝尽発光輝度に依存する。従つて、パネルに用いられる蛍光体

れ弗素以外のハロゲンである〕

同じく既に特許出願されている新規なビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体 $M'X:Bi$;ただし、 M' はアルカリ金属であり、 X は弗素以外のハロゲンである〕および

希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体 $[Ln(OX):A]$;ただし、 Ln はLa、Y、GdおよびLuのうちの少なくとも一種であり; X はClおよびBrのうちの少なくとも一種であり; A はCeおよびTbのうちの少なくとも一種である〕

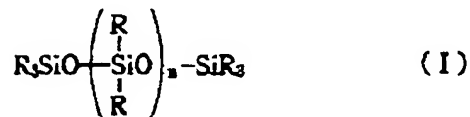
本発明によれば、このような蛍光体を用いた場合であつても蛍光体粒子のシリコンオイルによる表面被覆により、パネルの経時による感度低下を顕著に防ぐことができる。

【発明の構成】

以上述べたような好ましい特性を持った本発明の放射線像変換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

まず、支持体の上に蛍光体層を形成する。蛍光体層は、輝尽性蛍光体の粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなる層である。

本発明に用いる輝尽性蛍光体粒子は、下記一般式(I)のシリコンオイルで予め表面処理される。



(ただし、 R は一分子中で同一であつてもあるいは異なつていてもよく、メチル基または水素原子であり、かつ水素原子は全体の60%以下の割合で含まれており、 n は0~13の整数である)好ましくは、ジメチルシリコンオイルおよびメチルハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。

シリコンオイルによる表面処理は、たとえば以下のようにして行なうことができる。

まず、シリコンオイルを適当な溶剤(塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなど)で0.5~10重量%の濃度に希釈して表面処理用の溶液を調整する。この処理液に蛍光体粒子を浸漬することにより、あるいは蛍光体粒子に処理液を噴霧することにより、粒子表面に均一に付着させる。

次いで室温もしくは50~70℃の温度下で蛍光体

粒子から溶剤を完全に除去したのち、120~350℃の温度で5分~5時間かけて加熱処理(焼付処理)する。このようにして、粒子表面にシリコンオイルが焼付けられた(すなわち、シリコンオイルで被覆された)蛍光体粒子が得られる。蛍光体粒子に対するシリコンオイルの被覆量は、一般に0.01重量%以下である。

加熱処理工程において、シリコンオイルは酸素原子が蛍光体粒子の表面に接し、メチル基等の疎水基が外の方へ向いた状態で粒子表面に焼付られる。特に、上記一般式(I)で表わされるメチル基の一部が水素で置換されたシリコンオイルは、加熱工程において $Si-H$ 結合が空気中の酸素によつて酸化され、新たにシロキサン結合($Si-O-Si$)を形成して重合するために、蛍光体粒子表面は二次元の網目構造で包まれる。従つて、シリコンオイルのメチル基等の疎水基が外側に配位して粒子表面を覆うために、蛍光体粒子は撥水性を有するようになる。

なお、表面処理が施される蛍光体粒子は、耐湿性の向上効果および加熱工程における着色防止の点から、予め洗浄され、十分に乾燥されたものであるのが好ましい。

本発明において上記表面処理を施して使用する輝尽性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が400~900nmの範囲にある励起光によつて300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。そのような輝尽性蛍光体の例としては、

米国特許第3859527号明細書に記載されている $SrS:Ce, Sm, SrS:Eu, Sm, ThO_2:Er$, および $La_2O_3S:Eu, Sm$ 。

特開昭55-12142号公報に記載されている $ZnS:Cu, Pb, BaO \cdot xAl_2O_3:Eu$ (ただし、 $0.8 \leq x \leq 10$)、および、 $M^I O \cdot xSiO_2:A$ (ただし、 M^I はMg、Ca、Sr、Zn、Cd、またはBaであり、 A はCe、Tb、Eu、Tm、Pb、Tl、Bi、またはMnであり、 x は、 $0.5 \leq x \leq 2.5$ である)。

特開昭55-12143号公報に記載されている $(Ba_{1-x-y}, Mg_x, Ca_y)FX:aEu^{2+}$ (ただし、 X はClおよびBrのうちの少なくとも一つであり、 x および y は、 $0 < x+y \leq 0.6$ 、かつ $xy \neq 0$ であり、 a は、 $10^{-5} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ である)。

特開昭55-12144号公報に記載されている
 $\text{LnOX} : x\text{A}$ (ただし、LnはLa, Y, Gd, および
 Luのうちの少なくとも一つ、XはClおよびBrの
 うちの少なくとも一つ、AはCeおよびTbのう
 ちの少なくとも一つ、そして、 x は、 $0 < x < 0.1$
 である)。

特開昭55-12145号公報に記載されている
 $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{2+}_x) \text{FX} : y\text{A}$ (ただし、 M^{2+} はMg,
 Ca, Sr, Zn, およびCdのうちの少なくとも一
 つ、XはCl, Br, およびIのうちの少なくとも
 一つ、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho,
 Nd, Yb, およびErのうちの少なくとも一つ、そ
 して x は、 $0 \leq x \leq 0.6$, y は、 $0 \leq y \leq 0.2$ であ
 る)。

特開昭55-160078号公報に記載されている M^{I}
 $\text{FX} \cdot x\text{A} : y\text{Ln}$ (ただし、 M^{I} はBa, Ca, Sr,
 Mg, ZnおよびCdのうちの少なくとも一種、Aは
 BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al_2O_3 ,
 Y_2O_3 , La_2O_3 , Im_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ,
 GeO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , および ThO_2 の
 うちの少なくとも一種、LnはEu, Tb, Ce,
 Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm, およ
 びCdのうちの少なくとも一種、XはCl, Br, お
 よびIのうちの少なくとも一種であり、 x および
 y はそれぞれ $5 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.5$, および $0 < y$
 ≤ 0.2 である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭56-116777号公報に記載されている
 $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{2+}_x) \text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}, z\text{A}$ (ただし、
 M^{2+} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、
 ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのう
 ちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素、および酸素
 のうちの少なくとも一種、Aはジルコニウムおよ
 びスカンジウムのうちの少なくとも一種であり、
 a, x, y , および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$,
 $0 \leq x \leq 1$, $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$, および $0 < z$
 $\leq 10^{-2}$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭57-23673号公報に記載されている
 $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{2+}_x) \text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}, z\text{B}$ (ただし、
 M^{2+} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、
 ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのう
 ちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素、および酸素
 のうちの少なくとも一種であり、 a, x, y , お
 よび z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$,
 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$, および $0 < z \leq 10^{-2}$ であ

る]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭57-23675号公報に記載されている
 $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{2+}_x) \text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}, z\text{A}$ (ただし、
 M^{2+} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、
 ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのう
 ちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素、および酸素
 のうちの少なくとも一種、Aは砒素および珪素の
 うちの少なくとも一種であり、 a, x, y , およ
 び z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, 10^{-6}
 $\leq y \leq 2 \times 10^{-1}$, および $0 < z \leq 10^{-2}$ である]の
 組成式で表わされる蛍光体。

特開昭58-60281号公報に記載されている M^{I}
 $\text{OX} : x\text{Ce}$ (ただし、 M^{I} はPr, Nd, Pm, Sm,
 Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, およびBiか
 らなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属
 であり、XはClおよびBrのうちのいずれか一方
 あるいはその両方であり、 x は $0 < x < 0.1$ であ
 る]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭58-706678号公報に記載されている
 $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}_x\text{Ln}) \text{FX} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、MはLi,
 Na, K, Rb, およびCsからなる群より選ばれる
 少なくとも一種のアルカリ金属を表わし；Lは、
 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd,
 Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga,
 In, およびTlからなる群より選ばれる少なくと
 も一種の三価金属を表わし；Xは、Cl, Br, お
 よびIからなる群より選ばれる少なくとも一種の
 ハロゲンを表わし；そして、 x は $10^{-6} \leq x \leq 0.5$,
 y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる
 蛍光体。

特開昭59-27990号公報に記載されている
 $\text{BaFX} \cdot x\text{A} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、Xは、Cl, Br, お
 よびIからなる群より選ばれる少なくとも一種の
 ハロゲンであり；Aは、テトラフルオロホウ酸化
 合物の焼成物であり；そして、 x は $10^{-6} \leq x \leq$
 0.1 , y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わさ
 れる蛍光体。

特開昭59-47289号公報に記載されている
 $\text{BaFX} \cdot x\text{A} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、Xは、Cl, Br, お
 よびIからなる群より選ばれる少なくとも一種の
 ハロゲンであり；Aは、ヘキサフルオロケイ酸、
 ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジ
 ルコニウム酸の一種もしくは二種金属の塩からな
 るヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくと

も一種の化合物の焼成物であり：そして、 x は $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ 、 y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-56479号公報に記載されている $\text{BaFX} \cdot x\text{NaX}' : a\text{Eu}^{2+}$ [ただし、 X および X' は、それぞれCl、Br、およびIのうちの少なくとも一種であり、 x および a はそれぞれ $0 < x \leq 2$ 、および $0 < a \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-56480号公報に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{FX} \cdot x\text{NaX}' : y\text{Eu}^{2+} : z\text{A}$ [ただし、 M^{I} は、Ba、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり： X および X' は、それぞれCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり： A は、V、Cr、Mn、Fe、Co、およびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり：そして、 x は $0 < x \leq 2$ 、 y は $0 < y \leq 0.2$ 、および z は $0 < z \leq 10^{-2}$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-75200号公報に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{FX} \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : b\text{M}^{\text{II}}\text{X}'' : c\text{M}^{\text{III}}\text{X}''' : x\text{A} : y\text{Eu}^{2+}$ [ただし、 M^{I} はBa、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり： M^{II} はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり： M^{II} はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり： M^{III} はAl、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり： A は金属酸化物であり： X はCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり： X' 、 X'' 、および X''' は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり：そして、 a は $0 \leq a \leq 2$ 、 b は $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、 c は $0 \leq c \leq 10^{-2}$ 、かつ $a + b + c \geq 10^{-5}$ であり： x は $0 < x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭58-193161号明細書に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{X}_2 \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : x\text{Eu}^{2+}$ [ただし、 M^{I} はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり： X および X' はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであつて、かつ $X \neq$

X' であり：そして a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ 、 x は $0 < x \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭58-208727号明細書に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{FX} \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : x\text{Eu}^{2+}$ [ただし、 M^{I} はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり： M^{I} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり： X はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり： X' はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり：そして a および x はそれぞれ $0 \leq a \leq 4.0$ および $0 < x \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭60-70484号（昭和60年4月2日出願）明細書に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{X} : x\text{B}$ [ただし、 M^{I} はRbおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり： X はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり：そして x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である]の組成式で表わされる蛍光体、

などを挙げることができる。

また、上記特願昭58-193161号明細書に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{X}_2 \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : x\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体には、以下に示すような添加物が $\text{M}^{\text{I}}\text{X}_2 \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : 1$ モルあたり以下の割合で含まれていてもよい。

本出願人による特願昭59-22169号明細書に記載されている $b\text{M}^{\text{I}}\text{X}'$ (ただし、 M^{I} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 X' はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b は $0 \leq b \leq 10.0$ である)：特願昭59-77225号明細書に記載されている $b\text{KX}'' : c\text{MgX}''' : d\text{M}^{\text{III}}\text{X}''''$ (ただし、 M^{III} はSc、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X'' 、 X''' および X'''' はいずれもF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b 、 c および d はそれぞれ、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $0 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 20$ であつて、かつ $2 \times 10^{-5} \leq b + c + d$ である)：特願昭59-84356号明細書に記載されている $y\text{D}$ (ただし、 y は $2 \times 10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ である)：特願昭59-84358号明細書に記

載されているbA(ただし、AはSiO₂およびP₂O₅からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であり、そしてbは $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$ である): 特願昭59-240452号明細書に記載されているbSiO(ただし、bは $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ である): 特願昭59-240454号明細書に記載されているbSnX₂(ただし、X⁺はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてbは $0 < b \leq 10^{-3}$ である): 本出願人による特願昭60-78033号[昭和60年4月11日出願(2)]明細書に記載されているbCsX⁺・cSnX⁺(ただし、X⁺およびX⁺はそれぞれF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてbおよびcはそれぞれ、 $0 < b \leq 10.0$ および $10^{-4} \leq c \leq 2 \times 10^{-2}$ である): および本出願人による特願昭60-78035号[昭和60年4月11日出願(4)]明細書に記載されているbCsX⁺・yLn³⁺(ただし、X⁺はF、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、LnはSc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてbおよびyはそれぞれ、 $0 < b \leq 10.0$ および $10^{-4} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ である)。

上記の輝尽性蛍光体のうちで、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体および希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体は高輝度の輝尽発光を示すので特に好ましい。ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に、輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであつてもよい。

特に、本発明においては、前述のような耐湿性が見好ではない蛍光体であつてもその劣化を期待することなく、好適に使用することができる。

具体的には、本出願人による特願昭58-198758号明細書に記載されているBaF(Br_{1-x}I_x):yEu²⁺蛍光体(ただし、xは $1 \times 10^{-3} \leq x < 1.0$ の範囲の数値であり、yは $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値である)を含むM²⁺F(X_{1-n}I_n):yEu²⁺蛍光体(ただし、M²⁺はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であ

り、XはClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてxは $0 < x \leq 1.0$ の範囲の数値であり、yは $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値である)、および該蛍光体に種々の成分が添加された蛍光体:

上記特願昭58-193161号明細書に記載されているM²⁺X₂・aM²⁺X₂・xEu²⁺蛍光体、および該蛍光体に種々の成分が添加された蛍光体:

上記特願昭60-70484号明細書に記載されているM²⁺X₂・xBi³⁺蛍光体、および該蛍光体に種々の成分が添加された蛍光体: および

上記特願昭55-12144号公報に記載されているLnOX₂・xA³⁺蛍光体、および該蛍光体に種々の成分が添加された蛍光体:

などを挙げることができる。

蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサツカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質: および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げるることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物およびニトロセルロースとポリアルキル(メタ)アクリレートとの混合物である。なお、これらの結合剤は架橋剤によつて架橋されたものであつてもよい。

蛍光体層の形成に際して、まず特定のシロキサン結合含有ポリマーにより表面被覆処理された上記輝尽性蛍光体および結合剤を適当な溶剤に添加し、これを充分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール: メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素: アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン: 酢酸メナル、酢酸

15

エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル：ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル：そして、それらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と蛍光性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによつて異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1：1乃至1：100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1：8乃至1：40(重量比)の範囲から選ぶことが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体粒子の分散性を向上させるための分散剤、および形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤など種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、スチアリン酸、カブロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。また可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル：フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル：グリコール酸エチルフタリルエーテル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル：そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエーテルなどのポリエーテルと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された蛍光体粒子と結合剤を含有する塗布液を、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえばドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

ついで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への着色蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによつて異なるが、通常は20 μm 乃至1 mm とする。ただし、この層厚は50乃至500 μm とするのが好ましい。

なお、蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく

16

たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成した後、これを支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

本発明において使用する支持体は、従来の放射線写真法における増感紙の支持体として用いられている各種の材料あるいは放射線像変換パネルの支持体として公知の各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するビグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

公知の放射線像変換パネルにおいては、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層を設けることも行なわれている。本発明で用いられる支持体についてもこれら各種の層を設けることができる。

さらに、特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面(支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層あるいは光吸収層などが設けられている場合には、その

表面を意味する)には、微細な凹凸が均質に形成されていてもよい。

通常の放射線像変換パネルにおいては、支持体と接する側とは反対側の蛍光体層の表面に蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても付設することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリアミドなどから別に形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。

また、放射線像変換パネルの耐湿性の点からは、保護膜は、ポリ塩化ビニリデン、二軸延伸ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ四弗化エチレンおよびポリ三弗化エチレンなどの低透湿性のプラスチック物質からなる透明薄膜であるのが好ましい。

この場合に保護膜は、透湿度が $45\text{ g/m}^2\cdot 24\text{ h}$ 以下であるのが好ましく、特に好ましくは $40\text{ g/m}^2\cdot 24\text{ h}$ 以下である。ここで透湿度とは、温度 60°C および相対湿度 $80\%\text{RH}$ の条件下において、24時間に単位面積の膜状物質を通過する水蒸気の量を意味し、JIS Z0208規格の透湿度試験（カップ法）に従って測定された値である。

保護膜は上記の薄膜を積層して多層構成としてもよい。このようにして形成する保護膜の膜厚は一般に約3乃至 $25\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

なお、本発明の放射線像変換パネルは、特開昭55-163500号公報、特開昭57-90300号公報等に記載に従って、着色剤によって着色されていてもよく、この着色によって、得られる画像の鮮鋭度を向上させることができる。また本発明の放射線像変換パネルは、特開昭55-146447号公報に記載されているように、同様の目的でその蛍光体層中

に白色粉体が分散されていてもよい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

5 実施例 1

輝尽性の二軸ユーロピウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体 ($\text{BaClBr}:\text{Eu}^{2+}$) の粒子をエタノールで洗浄してその粒子表面を洗浄したのち乾燥した。

別に、メチルハイドロジェンポリシロキサン（商品名：KF99、信越化学工業㈱）1.0gをトリクロロエチレン50gで希釈し、表面処理液を調整した。この処理液に蛍光体粒子100gを添加し、5分間分散させた。

次いで、この懸濁物を 50°C の乾燥空気中に放置して溶剤を蒸発させたのち、 150°C の乾燥空気中で30分間熱処理した。このようにして、シロキサン結合含有ポリマーにより表面被覆処理された蛍光体粒子を得た。

得られた蛍光体粒子と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを追加し、さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。この分散液に磷酸トリクレジル、 n -ブタノール、そしてメチルエチルケトンを追加した後、プロペラミキサーを用いて十分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体粒子との混合比が1:20(重量比)でかつ粘度が25~35PS(25 $^\circ\text{C}$)の塗布液を調製した。

この塗布液を、ガラス板上に水平に置いた二酸化チタン練り込みポリエチレンテレフタレートシート（支持体、厚さ： $250\mu\text{m}$ ）の上にドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を 25°C から 100°C に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に層厚が $200\mu\text{m}$ の蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテレフタレートの透明フィルム（厚さ： $12\mu\text{m}$ 、ポリエステル系接着剤層が付与されているもの）を接着剤層側をトに向けて置いて接着することにより透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層および保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造し

19

20

た。

比較例 1

実施例 1 において、蛍光体粒子として、シロキサン結合含有ポリマーによる表面被覆処理がされていない蛍光体粒子を用いること以外は実施例 1 の方法と同様の処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層および保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、得られた各放射線像変換パネルを経時劣化試験により評価した。

温度60℃、湿度80%RHの雰囲気下で24時間放置した放射線像変換パネルに、管電圧80KV_pのX線を照射した後He-Neレーザー光（波長：632.8nm）で励起して感度（輝尽発光輝度）を測定した。経時による感度の変化により、パネルの

劣化の程度を評価した。

その結果を第1表に示す。なお、第1表において感度は試験前の各パネルの感度を基準として表示されている。

第 1 表

	実施例 1	比較例 1
感度	97%	90%

第1表から明らかなように、本発明に従う放射線像変換パネルにおいては、温度60℃、湿度80%RHの雰囲気下で24時間経過後も感度（輝尽発光輝度）は殆ど低下せず十分実用に耐えるものであったが、比較のための放射線像変換パネル（比較例 1）においては感度が10%低下した。